

E133384921US

#2

4-23-02

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

JC997 U.S. PTO

10/040671



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2001年 1月25日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2001-017064

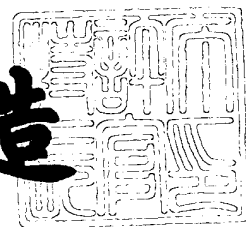
出 願 人  
Applicant(s):

株式会社日本触媒

2001年11月16日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3100749

00109US

【書類名】 特許願

【整理番号】 00109JP

【提出日】 平成13年 1月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01J 8/06

【発明の名称】 固定床多管式反応器およびその使用方法

【請求項の数】 7

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会  
社日本触媒内

【氏名】 谷本 道雄

【特許出願人】

【識別番号】 000004628

【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

【代理人】

【識別番号】 100073461

【弁理士】

【氏名又は名称】 松本 武彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006552

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 固定床多管式反応器およびその使用方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固定床多管式反応器において、容量が均一になるように計量され、かつ、1 リッター当たり 3 0 秒以上の充填時間で各反応管に固体粒状物が充填されてなることを特徴とする、固定床多管式反応器。

【請求項 2】

前記固体粒状物の充填が、前記多数の反応管の各々における固体粒状物の充填による圧力損失が平均圧力損失の 8 5 ~ 1 1 5 % になるような設定でなされている、請求項 1 に記載の固定床多管式反応器。

【請求項 3】

前記固体粒状物の充填が、前記多数の反応管の各々における固体粒状物の充填層長が平均充填層長の 9 0 ~ 1 1 0 % になるような設定でなされている、請求項 1 または 2 に記載の固定床多管式反応器。

【請求項 4】

前記反応管の管径が 1 5 ~ 5 0 mm である、請求項 1 から 3 までのいずれかに記載の固定床多管式反応器。

【請求項 5】

前記固体粒状物の粒径と前記管径との比が 0 . 1 / 1 ~ 0 . 5 / 1 である、請求項 4 に記載の固定床多管式反応器。

【請求項 6】

前記固体粒状物が、下記 ( 1 ) ~ ( 9 ) の触媒からなる群から選ばれた少なくとも 1 種である、請求項 1 から 5 までのいずれかに記載の固定床多管式反応器。

( 1 ) 銀を必須成分として含み、エチレンを気相で酸化して酸化エチレンを製造するための触媒。

( 2 ) モリブデン、ビスマスおよび鉄を必須成分として含み、プロピレン、イソブチレン、ターシャリーブタノールおよび／またはメチルターシャリーブチルエーテルを気相で酸化して ( メタ ) アクロレインおよび ( メタ ) アクリル酸を製

造するための触媒。

(3) モリブデンおよびバナジウムを必須成分として含み、アクロレインを気相で酸化してアクリル酸を製造するための触媒。

(4) モリブデンおよびリンを必須成分として含み、メタクロレインを気相で酸化してメタクリル酸を製造するための触媒。

(5) バナジウムおよびチタンを必須成分として含み、オルトキシレンおよび／またはナフタレンを気相で酸化してフタル酸を製造するための触媒。

(6) モリブデンを必須成分として含み、ベンゼンを気相で酸化して無水マレイン酸を製造するための触媒。

(7) リンおよびバナジウムを必須成分として含み、n-ブタンを気相で酸化して無水マレイン酸を製造するための触媒。

(8) モリブデンを必須成分として含み、プロパンを気相で酸化してプロピレン、アクロレインおよび／またはアクリル酸を製造するための触媒。

(9) バナジウムを必須成分として含み、デュレンを気相で酸化して無水ピロメリット酸を製造するための触媒。

#### 【請求項7】

請求項6に記載の固定床多管式反応器を用いて各物質を製造する方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、固体粒状物を充填した固定床多管式反応器およびその使用方法に関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

従来、触媒等の固体粒状物を固定床多管式反応器に充填する方法に関する出願は多く、たとえば、特開昭52-3579号公報には、多管式反応器に触媒を充填する際に各反応管の上端開口部から線状鋼を挿入する方法が、また、特開昭62-30545号公報には、多管式反応器にペレット状の触媒を充填する際に空気を反応管下部より流通させる方法が、それぞれ開示されている。さらに、特開

昭55-67325号公報および同57-21928号公報には、多管式反応器に触媒を充填する際に用いられる充填装置に関する方法が開示されている。

## 【0003】

## 【発明が解決しようとする課題】

ところが、上述した従来の方法によれば、触媒充填時に発生する触媒の破損および粉化が抑制されるため、所望の触媒充填結果を得ることは十分可能であるが、長期間安定して目的生成物を製造する上では、さらなる改良が望まれる。

そこで、本発明の課題は、触媒等の固体粒状物を充填して各物質の製造に用いるにあたり、長期間安定して目的生成物を製造することができる固定床多管式反応器およびその使用方法を提供することにある。

## 【0004】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するため、固定床多管式反応器の多数の反応管の各々における固体粒状物、特に触媒の充填の設定条件について、特に各反応管内に充填される触媒量について、鋭意検討、実験を重ねた。その結果、以下のことを見出し、本発明を完成した。

触媒を充填した多管式反応器に反応ガスを導入し、長期間安定して目的生成物を製造する際、固定床多管式反応器を用いた工業的規模での実施においては、一般的に、反応管数は3,000～30,000本に達し、理想的には、各反応管に充填される触媒等の量が各反応管の間で均一であり、かつ、触媒等の充填による各反応管の圧力損失が各反応管の間で均一であることが必要である。しかし、工業用反応器の充填においては、充填に必要とされる触媒の量は数十トンに及び、複数のロットの生産が必要である。このような多量の触媒を製造した場合、得られた触媒には、物理的な諸条件、たとえば、形状、サイズ、密度等に各製造ロット間で多少の差が生じるため、これを多数の反応管に充填すると、各反応管に充填される触媒量および各反応管の圧力損失の変動が大きくなり、充填された触媒量、つまり、充填された触媒の層長および圧力損失の調整に多大な時間ならびに労力が費やされることになる。

## 【0005】

したがって、本発明にかかる固定床多管式反応器は、固体粒状物を充填した反応管を多数、並列配置してなる固定床多管式反応器において、容量が均一になるように計量され、かつ、1リッター当たり30秒以上の充填時間で各反応管に固体粒状物が充填されてなることを特徴とする。

本発明にかかる固定床多管式反応器の使用方法は、上記本発明の固定床多管式反応器を用いて各物質を製造する方法である。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明で用いられる固体粒状物としては、特に限定はされないが、たとえば、触媒、不活性物質等が挙げられる。

上記触媒としては、特に限定はされず、公知のものを使用することができ、たとえば、下記(1)～(10)等が挙げられる。

(1) 銀を必須成分として含み、エチレンを気相で酸化して酸化エチレンを製造するための触媒(特開昭63-116743号公報、特開昭62-4444号公報、特開平5-329368号公報、特表平10-510212号公報、特開平5-84440号公報等)。

【0007】

(2) モリブデン、ビスマスおよび鉄を必須成分として含み、プロピレン、イソブチレン、ターシャリーブタノールおよび/またはメチルターシャリーブチルエーテルを気相で酸化して(メタ)アクロレインおよび(メタ)アクリル酸を製造するための触媒(特開昭50-13308号公報、特開昭64-56634号公報、特公昭56-52013号公報、特公昭56-23969号公報、特開昭59-76541号公報等)。

(3) モリブデンおよびバナジウムを必須成分として含み、アクロレインを気相で酸化してアクリル酸を製造するための触媒(特公昭49-11371号公報、特開昭52-85091号公報、特開平6-279030号公報、特開平8-299797号公報等)。

【0008】

(4) モリブデンおよびリンを必須成分として含み、メタクロレインを気相で

酸化してメタクリル酸を製造するための触媒（特公昭60-33539号公報、特公平3-26101号公報、特開昭59-12758号公報等）。

（5）バナジウムおよびチタンを必須成分として含み、オルトキシレンおよび／またはナフタレンを気相で酸化してフタル酸を製造するための触媒（特公平7-29056号公報、特公昭58-15176号公報等）。

（6）モリブデンを必須成分として含み、ベンゼンを気相で酸化して無水マレイン酸を製造するための触媒（特開昭62-78号公報等）。

【0009】

（7）リンおよびバナジウムを必須成分として含み、n-ブタンを気相で酸化して無水マレイン酸を製造するための触媒（特開平10-167711号公報、特開平7-51573号公報、特開平5-115783号公報、特開昭50-35088号公報等）。

（8）モリブデンを必須成分として含み、プロパンを気相で酸化してプロピレン、アクロレインおよび／またはアクリル酸を製造するための触媒（特開平9-316023号公報、特開平10-57813号公報、特開平10-120617号公報等）。

【0010】

（9）バナジウムを必須成分として含み、デュレンを気相で酸化して無水ピロメリット酸を製造するための触媒。

（10）その他、固定床多管式反応器に充填して気相接触酸化反応に用いられる固体粒状触媒。

なお、本発明の固定床多管式反応器に充填して用いられる固体粒状物の例である触媒は、気相接触酸化反応に用いられる上記（1）～（10）の固体粒状触媒に限定されるものではなく、たとえば、アンモ酸化反応、水素化反応、脱水素反応等に用いられる固体粒状触媒をも包含する。

【0011】

前記不活性物質とは、たとえば、触媒を固定床多管式反応器に充填するにあたり、触媒を支持するための支持体；触媒の希釈剤；反応ガスの予熱・冷却材等として用いられ、上記酸化反応（原料および目的生成物）に対して一般的に不活性

な物質を言う。その具体例としては、特に限定はされないが、シリカ、アルミナ、シリカアルミナ、金属（ステンレス等）等が挙げられる。また、その形状も特に限定はされず、たとえば、球状、リング状、ラシヒリング、円柱状等が挙げられる。

不活性物質は、1種のみ使用してもよいし、2種以上を適宜組み合わせて用いることもできる。

#### 【0012】

本発明における各反応管に充填される固体粒状物の充填量は、例えば、固定床多管式反応器の反応管の内径と長さとは同一である反応管を用い、充填テストを行うことによって、適宜決定することができる。

固定床多管式反応器の各反応管に触媒を均一に充填するための方法として、上記充填テストから得られた充填量と上記充填テストで使用した触媒の密度（具体的には見掛け密度または嵩密度）と、複数個の触媒製造単位からなる触媒群（製造ロット）の各々の密度とを考慮し、固定床多管式反応器の各反応管に充填される触媒の容量が均一になるように計量することにより、触媒の充填層長および圧力損失の調整のための労力が大きく軽減される。

#### 【0013】

本発明における、触媒に代表される固体粒状物の見掛け密度および嵩密度は以下の方法によって求めることができる。

嵩密度は、内容積が既知の容器に固体粒状物を充填し、充填された固体粒状物の質量と容器の容量から求めることができる。

本発明においては、固体粒状物を内径40cm、高さ40cmのシリンダーに充填し、ゴム製のクッション材の上で5cmの高さから容器を3回落下させ、容器上部にできた空間部に新たに触媒を充填した後、同様に落下させ、容器上部に空間部ができなくなるまで同様の操作を繰り返した後、容器内に充填された触媒の質量を測定した。この時の触媒の質量をX(g)とすると嵩密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )は $X/(20^2 \times \text{円周率} \times 40)$ より求めた。

#### 【0014】

固体粒状物の見掛け密度の測定方法としては、特に限定はされないが、たとえ



ば、次の2つの方法等が挙げられる。

(1) 大気圧下で温度 ( $T$  ( $^{\circ}\text{C}$ )) を一定に保ち、比重瓶に、精秤された固体粒状物 (質量:  $w$  ( $\text{g}$ )) を充填し、比重瓶の標線まで水銀を注入した後、水銀の質量 ( $W$  ( $\text{g}$ )) を計る。一方、比重瓶に固体粒状物を充填することなく同様に水銀を注入したときの水銀の質量 ( $W'$  ( $\text{g}$ )) を計る。また、充填された固体粒状物の体積を  $v$  ( $\text{cm}^3$ ) とする。そして、固体粒状物の見掛け密度を下記式に従って求める方法。

【0015】

固体粒状物の見掛け密度  $= w / v$

ここで、 $v = (W' - W) / d$  ( $d$ : 温度  $T$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) での水銀の密度)。

(2) 固体粒状物の真密度 ( $\text{g} / \text{cm}^3$ ) および細孔容積 ( $\text{cm}^3 / \text{g}$ ) から、下記式に従って算出する方法。

見掛け密度  $= 1 / ((1 / \text{真密度}) + \text{細孔容積})$

なお、真密度は、(株) 島津製作所製オートピクノメーター 1320 を用い、ヘリウムの平衡式圧力比較法により測定する。

固体粒状物 1 g 当たりの細孔容積は、(株) 島津製作所製オートポア III 9420 を用い、水銀圧入式で測定する。

【0016】

本発明においては、上記のように各反応管に充填されるべき固体粒状物の必要量は、その密度を考慮して設定される。つまり、密度の差を考慮して、各反応管に充填されるべき固体粒状物の容積が均一になるように質量管理すること、および、固体粒状物を各反応管に充填する際の充填時間は、特に限定はされないが、固体粒状物の形状、大きさおよび固体粒状物の大きさと反応管径との関係によって制御されるべきこと、具体的には、固体粒状物 1 リッター (以下、「リッター」を「L」と記す) 当たり 30 秒以上、好ましくは 30 ~ 120 秒の範囲を採用することであり、これによって、固体粒状物充填時に発生する圧力損失の不均一化および固体粒状物の充填層長の不均一化を防止することができる。

【0017】

長期間の反応の間に固体粒状物の粉化、崩壊あるいは固体粒状物の構成成分の

飛散、昇華等が発生する場合、経時的に圧力損失が変化する場合がありますが、本発明の固定床多管式反応器では、充填された固体粒状物による圧力損失が各反応管間で均一になるため、長期間の反応を行っても各反応管間での圧力損失の変化による不均一化を防止することができる。

本発明の固定床多管式反応器は、それが複数並列に配置された場合であっても、固体粒状物の充填時に発生する恐れのある各固定床多管式反応器間の圧力損失の不均一化を制御あるいは防止することができる。

#### 【0018】

本発明の固定床多管式反応器において、その各反応管に充填される固体粒状物の容積および圧力損失を均一にすることができるため、該反応器の使用に際して、各反応管に導入される反応ガスの量を均一にすることができる。

固体粒状物 1 L 当たりの充填時間が 30 秒未満の場合、ブリッジ（固体粒状物が充填されていない空間部）等が発生し、固体粒状物の充填層長の不均一化を招くと共に、目的生成物の収量の低下につながる傾向がある。一方、固体粒状物 1 L 当たりの充填時間が 120 秒より長い場合は、固体粒状物の充填に多くの作業時間を要する。

#### 【0019】

本発明の固定床多管式反応器においては、固体粒状物の充填が、各反応管における固体粒状物の充填層長および固体粒状物の充填による各反応管の圧力損失が全反応管に渡って均一になるような設定でなされていることが好ましい。実際の工業的規模での実施においては、それらの好ましい範囲は、たとえば以下の通りである。

固定床多管式反応器において、その各反応管に充填される固体粒状物の容積を均一にするために、各反応管における固体粒状物の充填層長は、その平均値（平均充填層長）に対して、好ましくは 90～110%（平均値の±10%以内）、より好ましくは 95～105%（平均値の±5%以内）である。特に発熱を伴う反応では固体粒状物の充填層での異常発熱部（ホットスポット部）が形成されるが、反応管間の充填層長のバラツキが大きいと、ホットスポット部の位置が反応管間で変わるため、安定した運転が困難となる。

## 【0020】

各反応管における固体粒状物の充填による圧力損失は、特に限定されるわけではないが、その平均値（平均圧力損失）に対して、好ましくは85～115%（平均値の±15%以内）、より好ましくは92～108%（平均値の±8%以内）である。この範囲内に設定することにより、長期間に渡り安定して目的生成物の高い収率を維持することができる。反応管間の圧力損失のバラツキが大きいと各反応管に導入される反応ガスの量が不均一となり、特に、長期間の反応の間に固体粒状物の粉化、崩壊あるいは固体粒状物の構成成分の飛散、昇華等が発生する場合、反応管間での圧力損失の変化が異なるため、結果として、目的生成物の収量が低下したり、安定した運転が困難となったりするので、好ましくない。

## 【0021】

固体粒状物の平均充填層長および平均圧力損失は、固定床多管式反応器の全ての反応管について固体粒状物の充填層長および圧力損失を測定することによって求めることができるが、固定床多管式反応器の全反応管数の5%に相当する数の反応管における充填層長および圧力損失を測定し、得られた平均値を代表値として使用することができる。

本発明において、固体粒状物の充填後の圧力損失は、反応管下部を開放した状態で空気、窒素等のガスを一定流量で反応管上部から導入したときの反応管上部における圧力の値である。その測定条件としては、特に限定はされないが、実際に反応に供されたときの反応管1本当たりの流量を考慮して適宜決定することができる。たとえば、プロピレンを酸化してアクリル酸を製造するための固体粒状物の充填では、圧力損失の測定に際しては、10～100リッター／分（標準状態）の範囲から上記ガスの流量を適宜選ぶことができる。

## 【0022】

本発明の固定床多管式反応器においては、固体粒状物の充填層での異常発熱（ホットスポット）の抑制あるいは防止のために、活性の異なる複数種の固体粒状物が活性の異なる順で充填されていることが好適である。このような充填を行うための方法としては、特に限定はされないが、たとえば、プロピレン等を酸化する場合に用いられる活性の異なる複数種の触媒を調製する方法を例に挙げると、

アルカリ金属等の量および／または種類を変える方法（特公昭63-38331号公報）、反応に不活性な物質で希釈する方法（特公昭53-30688号公報）、触媒の占有容積を変える方法（特開平4-217932号公報、同9-241209号公報）、触媒活性物質の担持率を変える方法（特開平7-10802号公報）等を挙げることができる。これらの方法は1つのみ用いてもよいし、2つ以上の方法を適宜組み合わせることもできる。

## 【0023】

固定床多管式反応器へ固体粒状物を充填するための作業方法に関しては、公知のものを用いることができる。たとえば、実開平1-33162号公報、特公平3-9770号公報、特開平11-333282号公報等に記載されている充填機を用いることにより効率的に行うことができる。

固定床多管式反応器の反応管としては、一般に、その断面形状が円型のものが用いられるが、本発明では、反応管の内径を反応管の管径とする。この管径は、特に限定されるわけではないが、好ましくは15～50mm、より好ましくは20～40mm、さらに好ましくは22～38mmである。反応管の管径が15mm未満だと、反応管数が増加するため、反応器の製造費用が高くなるので、好ましくない。また、反応管の管径が50mmを超えると、ホットスポット部での蓄熱が増加するとともに、最悪の場合、暴走反応を引き起こす等の傾向があるので、好ましくない。

## 【0024】

固体粒状物の粒径に関しては、たとえば、固体粒状物が球形または円柱状の場合はその直径を、リング状の場合はその外径を粒径とし、楕円の場合はその長径と短径の平均値を粒径とする。

固体粒状物の粒径（ $d$ ）と反応管の管径（ $D$ ）との比（ $d/D$ ）は、特に限定されるわけではないが、好ましくは0.1/1～0.5/1、より好ましくは0.12/1～0.45/1、さらに好ましくは0.15/1～0.40/1である。上記比が0.1/1より小さいと、逐次反応の増加により、結果として目的生成物の収量低下を招く傾向があるので、好ましくない。また、0.5/1より大きいと、固体粒状物と反応ガスとの接触効率が低下して目的生成物の収量が低

下する傾向があるので、好ましくない。

【0025】

【実施例】

以下、本発明の実施例と比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されない。なお、転化率、選択率および収率は、次のように定義される。

転化率（モル％）＝反応した原料のモル数／供給した原料のモル数×100

収率（モル％）＝生成した目的生成物のモル数／供給した原料のモル数×100

<参考例1>

（触媒の調製）

イオン交換水500Lに、硝酸コバルト378kg、硝酸ニッケル172kgおよび硝酸第二鉄95kgを溶解した。別に、硝酸ビスマス138kgを、濃硝酸25Lとイオン交換水100Lからなる硝酸水溶液に溶解した。さらに別に、加熱したイオン交換水1,500Lに、パラモリブデン酸アンモニウム500kgを添加し、攪拌しながら溶解した。得られた水溶液に、上記で別途調製した2つの水溶液を滴下混合し、次いで、硝酸カリウム2.4kgをイオン交換水50Lに溶解した水溶液を添加した。

【0026】

このようにして得られたスラリーを加熱攪拌し、蒸発乾固して乾燥させた。次いで、得られた固形物を粉碎し、得られた粉体に適量の硝酸アンモニウムと水を加え、混練りした後、外径6mm、内径2mm、長さが外径の1.1倍のリング状に成型し、空気流通下、480℃で8時間焼成して、触媒（1）600kgを得た。

この触媒（1）の金属元素組成（酸素は除く。以下同じ。）は次の通りであった。

触媒（1）  $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_1\text{Co}_{5.5}\text{Ni}_{2.5}\text{K}_{0.1}$

また、触媒（1）の嵩密度は0.94g/cm<sup>3</sup>であった。

【0027】

## ＜参考例2＞

参考例1において、硝酸カリウム2.4kgに代え、硝酸セシウム3.2kgとし、リング状成型物の外径を8mmに変更したこと以外は参考例1と同様にし、触媒(2)を得た。

この触媒(2)の金属元素組成は次の通りであった。

触媒(2)  $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_1\text{Co}_{5.5}\text{Ni}_{2.5}\text{Cs}_{0.07}$

また、触媒(2)の見掛け嵩密度は $0.92\text{g}/\text{cm}^3$ であった。

## ＜実施例1＞

反応管内径25mm、長さ3000mmの反応管に触媒(1)1Lを充填時間60秒で充填した後、触媒充填層長および圧力損失を測定した。結果を表1に示した。なお、圧力損失の測定に際しては、30L/分(標準状態)の流量の空気を用いた。

【0028】

## ＜実施例2～5および比較例1＞

実施例1において触媒(1)1Lの充填時間を各々15、30、45、90、120秒とした以外は実施例1と同様に触媒(1)を充填し、触媒充填層長および圧力損失を測定した。結果を表1に示した。

【0029】

【表 1】

	充填時間 (秒)	充填層長 (mm)	圧力損失 (Pa)
比較例 1	15	2500	4440
実施例 1	60	2180	6660
実施例 2	30	2300	5900
実施例 3	45	2200	6400
実施例 4	90	2170	6760
実施例 5	120	2165	6830

## 【0030】

触媒（１）の場合、１Ｌ当たりの充填時間４５秒以上では、ほぼ安定した充填層長および圧力損失の値を示した。

上記実施例１～５および比較例１において触媒（１）の代わりに平均粒径８mmφのセラミックボールおよび触媒（２）を用いた以外は同様に充填時間を変えて充填したところ、セラミックボールは１Ｌ当たり３０秒以上、触媒（２）は、１Ｌ当たり６０秒以上ではほぼ安定した充填層長および圧力損失の値を示した。

## ＜実施例 6＞

反応管数１５，０００本（反応管径２５mmφ、反応管長３，５００mm）からなる固定床多管式反応器に固体粒状物を充填するに際し、反応管下部より、平均粒径８mmφセラミックボール、触媒（２）、触媒（１）の順に、これら各固体粒状物の計画充填層長をそれぞれ２００mm、８００mm、２２００mmとした。ここで、上記セラミックボールとしては市販されているものを使用した。その嵩密度は１．４g/cm<sup>3</sup>であった。また、触媒（１）および触媒（２）は、上記参考例１および２の手順に従って、上記固定床多管式反応器に充填するための必要量を数十回に渡って製造したが、その時に得られた触媒（１）および触媒（２）の嵩密度はそれぞれ０．９４±０．０５g/cm<sup>3</sup>、０．９２±０．０

6 g / cm<sup>3</sup> の範囲であった。

【0031】

上記固定床多管式反応器の反応管と内径および長さが同一である反応管1本を用いて充填テストを行った。上記セラミックボール、触媒(2)、触媒(1)の順にそれぞれ200mm、800mm、2200mmの長さに充填したところ、各固体粒状物の充填量はそれぞれ118g、338g、950gであった。反応管総数15,000本分の各固体粒状物の充填量を計算するに際しては、製造ロット間の嵩密度の差を考慮して、例えば、触媒(1)については、上記充填テストを行った製造ロットの嵩密度が0.94 g / cm<sup>3</sup>であり、他の1つの製造ロットの嵩密度が0.98 g / cm<sup>3</sup>の場合、 $950\text{g} \times 0.98 / 0.94 = 990\text{g}$ を計量した。

【0032】

セラミックボール、触媒(2)、触媒(1)の順にそれぞれ1L当り45±5秒、75±5秒、60±5秒の充填時間で充填した後、充填層長および圧力損失を測定した結果、充填層長の分布は、平均充填層長に対して±3%、圧力損失分布は、平均圧力損失に対して±7%の範囲であった。

このようにして固体粒状物を充填した反応器に、プロピレン8容量%、酸素15容量%、水蒸気10容量%および窒素等の不活性ガス67容量%からなる混合ガスを反応温度310℃、接触時間2.4秒、反応器入口圧0.2MPa(絶対圧)で導入して、プロピレンの酸化反応を行った。反応初期および8,000時間経過したときの結果を表2に示した。

【0033】

<比較例2>

実施例6において、各固体粒状物の反応管1本当たりの質量を、各固体粒状物の嵩密度の差を考慮することなく同一にしたこと以外は実施例6と同様にして各固体粒状物を充填した。

充填層長の分布は、平均充填層長に対して±14%、圧力損失分布は、平均圧力損失に対して±21%の範囲であった。

次いで、実施例6と同様にしてプロピレンの酸化反応を行った。結果を表2に



示した。

【 0 0 3 4 】

< 比較例 3 >

実施例 6 において 8 mm  $\phi$  セラミックボール、触媒 (2)、触媒 (1) それぞれの反応管 1 本当たりの容量を有する 3 種類の容器を作成し、各固体粒状物の充填量を容量にて反応管総数 1 5 0 0 0 本分を用意した。

各固体粒状物は、実施例 6 の手順に従って充填し、充填層長および圧力損失を測定した結果、充填層長の分布は、平均充填層長に対して  $\pm 11\%$ 、圧力損失の分布は平均圧力損失に対して  $\pm 17\%$  であった。

次いで実施例 6 と同様にしてプロピレンの酸化反応を行った。結果を表 2 に示した。

【 0 0 3 5 】

【表2】

	初 期					8.000時間後				
	圧力損失 偏差	反応温度 (℃)	プロピレン 転化率 (モル%)	アクロレイン 収率 (モル%)	アクリル酸 収 率 (モル%)	圧力損失 偏差	反応温度 (℃)	プロピレン 転化率 (モル%)	アクロレイン 収率 (モル%)	アクリル酸 収 率 (モル%)
実施例6	±7%	310	97.5	84.5	9.0	±8%	315	97.6	85.4	8.2
比較例2	±21%	310	96.3	79.0	11.5	±33%	342	97.1	75.2	14.5
比較例3	±17%	310	96.6	80.3	10.9	±23%	337	96.9	77.3	13.2

【0036】

## &lt;参考例 3&gt;

(P-V系触媒の調整)

イソブチルアルコール400Lに五酸化バナジウム40kgを懸濁させ、攪拌しながら105℃に保ち、10時間還元した。別途、99質量%オルトリン酸43.5kgを100Lのイソブチルアルコールに溶解してリン酸溶液を調整した。還元したバナジウム溶液にリン酸溶液を添加し、105℃に加熱保持して10時間攪拌したところ濃青色沈殿物を生じた。反応液スラリーを放冷した後、生成した沈殿物を濾過分離し、アセトンで洗浄後、140℃で12時間乾燥した。次いで長さ5mm、直径5mmの円筒形に成型した後、空気気流化500℃で4時間焼成して触媒(3)120kgを得た。

【0037】

この触媒(3)の酸素を除く金属元素組成は次の通りであった。

触媒(3)  $P_{1.05}V_1$ 

また触媒(3)の真密度は $3.1\text{ g/cm}^3$ 、細孔容積は $0.38\text{ cm}^3/\text{g}$ であり、触媒(3)の見掛け密度は $1.42\text{ g/cm}^3$ であった。

## &lt;実施例 7&gt;

反応管数10000本(反応管内径21mm、反応管長3000mm)からなる固定床多管式反応器にP-V系触媒を充填するに際し、計画充填層長を2500mmとした。触媒(3)は上記参考例3の手順に従って上記固定床多管式反応器に充填するための必要量を数十回に渡って製造したが、その時に得られた触媒(3)の見掛け密度は $1.42 \pm 0.09\text{ g/cm}^3$ の範囲であった。

【0038】

上記固定床多管式反応器の反応管の内径および長さが同一である反応管1本を用いてテスト充填を行った。触媒(3)を2500mmの長さに充填したところ、触媒(3)の充填量は796gであった。

反応管総数10000本分の各固体粒状物の充填量を計量するに際しては、各製造ロット間の嵩密度の差を考慮して、例えば、触媒(3)の上記充填テストに用いた見掛け密度が $1.42\text{ g/cm}^3$ であり、他の1つのロットの見掛け密度が $1.33\text{ g/cm}^3$ の場合、 $796\text{ g} \times 1.33 / 1.42 = 746\text{ g}$ を計量

した。

【0039】

触媒(3)は、触媒1L当たり75±5秒の間で各反応管に充填した後、充填層長および圧力損失を測定した結果、充填層長の分布は、平均充填層長に対して±2%、圧力損失の分布は、平均圧力損失に対して±5%の範囲であった。

このようにして触媒(3)を充填した反応器にn-ブタン1.8容量%を含む空気混合ガスを接触時間3.6秒で供給した。この際、400℃から480℃まで1℃/分の割合で昇温し、480℃で12時間の活性化処理を行った後、n-ブタン1.8容量%を含む空気混合ガスを接触時間2秒、反応温度380℃、反応器入口圧0.18MPa(絶対圧)で導入してn-ブタンの酸化反応を行った。反応初期および4000時間経過したときの結果を表3に示した。

【0040】

<比較例4>

実施例7において触媒(3)の反応管1本あたりに充填する質量を触媒(3)の見掛け密度の差を考慮することなく同一にしたこと以外は実施例7と同様にして触媒(3)を充填した。充填層長の分布は、平均充填層長に対して±12%、圧力損失の分布は、平均圧力損失に対して±17%の範囲であった。

次いで実施例7と同様にしてn-ブタンの酸化反応を行った結果を表3に示した。

【0041】

【表 3】

	反 応 初 期				4000時間経過後			
	圧力損失 偏差	反応温度 (℃)	n-C4 転化率(モル%)	MAN収 率(モル%)	圧力損失 偏差	反応温度 (℃)	n-C4 転化率(モル%)	MAN収 率(モル%)
実施例 7	±5%	380	85.5	67.2	±7%	375	85.5	65.0
比較例 4	±17%	380	83.1	64.5	±20%	375	82.9	60.0

【0042】

【発明の効果】

本発明にかかる固定床多管式反応器によれば、各反応管に充填された固体粒状物の容量および充填時間が均一であるため、各反応管に充填された固体粒状物の量（充填層長、容積等）が均一、かつ、固体粒状物の充填による各反応管の圧力損失が均一であり、実際の反応に供された場合、各反応管に導入される反応ガス

の量を均一にすることができる。したがって長期間反応を継続し、経時的に圧力損失が変化しても、固定床多管式反応器の各反応管間の圧力損失が均一に保たれ、長期間安定して目的生成物を製造することができる。

【 0 0 4 3 】

本発明にかかる固定床多管式反応器の使用方法によれば、上記本発明の固定床多管式反応器を用いて各物質を製造するため、長期間安定して目的生成物を製造することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 触媒等の固体粒状物を充填して各物質の製造に用いるにあたり、長期間安定して目的生成物を製造することができる固定床多管式反応器およびその使用方法の提供。

【解決手段】 固体粒状物を充填した反応管を多数、並列配置してなる固定床多管式反応器において、容量が均一になるように計量され、かつ、1リッター当たり30秒以上の充填時間で各反応管に固体粒状物が充填されてなることを特徴とする。

【選択図】 なし

【書類名】 手続補正書  
 【提出日】 平成13年 1月30日  
 【あて先】 特許庁長官殿

【事件の表示】

【出願番号】 特願2001- 17064

【補正をする者】

【識別番号】 000004628

【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

【代理人】

【識別番号】 100073461

【弁理士】

【氏名又は名称】 松本 武彦

【電話番号】 06-6622-8218

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 特許願

【補正対象項目名】 発明者

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会  
 社日本触媒内

【氏名】 谷本 道雄

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会  
 社日本触媒内

【氏名】 羽柴 秀人

【その他】 本来、真の発明者に「羽柴 秀人」が含まれているべき  
 が、出願人から代理人への連絡の課程で通知漏れがおき  
 、出願時点で記載されませんでした。



【ブルーフの要否】 要

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2001-017064
受付番号	50100127593
書類名	手続補正書
担当官	鎌田 柁規 8045
作成日	平成 13 年 2 月 5 日

<認定情報・付加情報>

【補正をする者】

【識別番号】 000004628

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号

【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

【代理人】 申請人

【識別番号】 100073461

【住所又は居所】 大阪市阿倍野区阪南町 1 丁目 2 5 番 6 号 松本特  
許事務所

【氏名又は名称】 松本 武彦

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004628]

1. 変更年月日	2000年12月 6日
[変更理由]	住所変更
住 所	大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
氏 名	株式会社日本触媒